

RESIN COMPOSITION FOR PRINTING

Patent number: JP10182962
Publication date: 1998-07-07
Inventor: TANAKA YOSHIMASA; INOUE MASAHIKO; TAKIGAWA JUNKO
Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS
Classification:
- International: C08L75/04; B41M5/00; C08L63/00
- european:
Application number: JP19960343296 19961224
Priority number(s): JP19960343296 19961224

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10182962

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition comprising a specific aqueous polyurethane resin, an inorganic filler and an epichlorohydrin polyamide resin and capable of imparting ink jet printability excellent image visibility, water resistance, weather resistance, etc., to porous substrates. **SOLUTION:** This composition comprises (A) an aqueous polyurethane resin containing polyalkylene oxide chains (e.g. the resin having a glass transition temperature of <=50 deg.C and containing an aliphatic isocyanate as an isocyanate component), (B) an inorganic filler [e.g. a mixture or (B1) powdery amorphous synthetic silica with (B2) antimony trioxide in a B1:B2 weight ratio of (70-95):(30-5), and (C) a fluorinated surfactant. The composition preferably comprises the components A-C in a (A+C):B weight ratio of (30-70):(70-30) and an A:C weight ratio of (50-90):(50-10) as solid contents.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182962

(43) 公開日 平成10年(1998)7月7日

(51) Int.Cl.⁸

C 08 L 75/04
B 41 M 5/00
C 08 L 63/00

識別記号

F I

C 08 L 75/04
B 41 M 5/00
C 08 L 63/00

B

A

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全6頁)

(21) 出願番号

特願平8-343296

(22) 出願日

平成8年(1996)12月24日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 田中 義正

大阪府大阪市北区長柄東2-3-27-408

(72) 発明者 井上 雅人

大阪府泉大津市東助松町3-3-31

(72) 発明者 滝川 順子

大阪府堺市遠里小野町1-3-5

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 印刷用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】紙や繊維などの多孔質基材に画像鮮明性、耐水性、耐候性に優れたインクジェット印刷適性を付与することのできる印刷用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】特定の構造を有する水性ポリウレタン(A)と無機質充填剤(B)とエピクロルヒドリンポリアミド樹脂(C)を含有してなる印刷用樹脂組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリアルキレンオキサイドを含有する水性ポリウレタン樹脂（A）と無機質充填剤（B）とエピクロルヒドリンポリアミド樹脂（C）を含んでなる印刷用樹脂組成物。

【請求項2】無機質充填剤（B）が、無定形合成シリカであることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項3】無定形合成シリカが、粉末状であることを特徴とする請求項2記載の組成物。

【請求項4】無機質充填剤としてさらに三酸化アンチモン（D）を含んでなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の組成物。

【請求項5】ポリアルキレンオキサイドを含有してなる水性ポリウレタン樹脂（A）と無機質充填剤（B）とエピクロルヒドリンポリアミド樹脂（C）との割合が、固形分換算重量比で（A+C）：B=30～70：30～70であり、かつA：C=50～90：10～50であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の組成物。

【請求項6】無定形合成シリカと三酸化アンチモンとの割合が、固形分換算重量比で70～95：5～30であることを特徴とする請求項4記載の組成物。

【請求項7】水性ポリウレタン樹脂のガラス転移温度（T_g）が、50℃以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の組成物。

【請求項8】水性ポリウレタン樹脂のイソシアネート成分が、脂肪族イソシアネートであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項記載の組成物。

【請求項9】さらにフッ素系界面活性剤を含有してなることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は印刷用樹脂組成物、特に各種多孔質基材にインクジェット記録方式による印刷適性を付与するための樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、低騒音性、高速、高密度記録性、フルカラー対応などの利点から急速に普及しており、家庭用は云うに及ばず、看板などの業務広告用途にも利用されている。

【0003】インクジェット記録基材としては、一般に紙やフィルムが用いられているが、紙のような多孔質基材の場合、印刷の際にじんだりや発色性が不良になったり、また水で色落ちする等の耐水性が不良になるなどの問題がある。そこでシリカ、カオリン、クレーなどの無機顔料をポリビニルアルコール、澱粉などの水溶性高分子でコーティングして印刷適性を向上させる方法が提案されている（特開昭59-185690号公報、特開平

4-219267号公報、特開平5-294057号公報等）が、いずれも水溶性高分子を使用しているため、耐水性に劣るなどの欠点がある。

【0004】また、看板などの業務広告用途には基材として繊維が用いられる場合が多い。繊維においても、印刷の際、紙と同様の問題点があるため、印刷適性を向上させる方法として、水に不溶性の高分子で顔料を繊維に被覆する方法（特開平4-270679号公報）、繊維上に接着剤層および無機粉体とカチオン性高分子による被覆層を設ける方法（特開平7-266690号公報）が提案されている。しかし前者は画像鮮明性が不十分であり、また溶剤を使用するため、安全面、環境面に問題がある。後者は複層のコーティングが必要であるため、生産性に劣るという問題がある。

【0005】さらに、インクジェット記録方式のインクは、従来の染料タイプのインクに加え、より耐候性の優れた顔料タイプのインクが実用化されているが、両方のタイプのインクに対して印刷性の優れた基材は存在しないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は紙や繊維などの多孔質基材に、含浸やコーティングなどの簡便な方法によって、染料タイプ、顔料タイプいずれのインクにおいても画像鮮明性、耐水性、耐候性に特に優れたインクジェット印刷適性を付与することのできる印刷用樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の水性ポリウレタン樹脂、無機質充填剤およびエピクロルヒドリンポリアミド樹脂を含んでなる組成物が上記課題を解決することを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち本発明は、ポリアルキレンオキサイド鎖を含有する水性ポリウレタン樹脂（A）と無機質充填剤（B）とエピクロルヒドリンポリアミド樹脂（C）を含んでなる印刷用樹脂組成物を提供するものである。

【0009】好ましくは無機質充填剤（B）が、無定形合成シリカ、より好ましくは粉末状の無定形合成シリカであり、好ましくはさらに三酸化アンチモン（D）を含んでなる印刷用樹脂組成物を提供する。

【0010】好ましくはポリアルキレンオキサイドを含有してなる水性ポリウレタン樹脂（A）と無機質充填剤（B）とエピクロルヒドリンポリアミド樹脂（C）との割合が、固形分換算重量比で（A+C）：B=30～70：30～70であり、かつA：C=50～90：10～50であり、無機充填剤として三酸化アンチモンを使用した場合、好ましくは無定形合成シリカと三酸化アンチモンとの割合が、固形分換算重量比で70～95：5～30である印刷用樹脂組成物を提供する。

【0011】また好ましくは水性ポリウレタン樹脂のガラス転移温度 (Tg) が、50°C以下であり、イソシアネート成分が、脂肪族イソシアネートである印刷用樹脂組成物を提供する。

【0012】さらに好ましくはフッ素系界面活性剤を含有してなる印刷用樹脂組成物を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるポリアルキレンオキサイドを含有してなる水性ポリウレタン樹脂 (A) とは、ポリアルキレンオキサイドを共重合したポリオキシアルキレン鎖を有する水性ポリウレタン樹脂、又はポリアルキレンオキサイドを後で添加してなる水性ポリウレタン樹脂をいう。

【0014】ポリアルキレンオキサイドを共重合したポリオキシアルキレン鎖を有する水性ポリウレタン樹脂は、いかなる製法によるものも用いることができる。具体的には、例えばポリアルキレンオキサイドとポリオールの如き活性水素含有化合物とポリイソシアネートとを反応させて末端イソシアネート基含有プレポリマーを得、このプレポリマーを水中に分散させて製造することができる。

【0015】あるいはポリアルキレンオキサイドを共重合して得られるポリエステルポリエーテルポリオールを活性水素化合物として使用し、これとポリイソシアネートと反応させてもよい。

【0016】ここでいうポリアルキレンオキサイドとは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを単量体とする重合体であり、单一重合体であっても共重合体であってもよい。後に述べるエピクロルヒドリンポリアミド樹脂 (C) との混和性の点から、水性ポリウレタン樹脂のポリオキシアルキレン鎖中にオキシエチレン単位が含有されていることが好ましい。

【0017】ポリアルキレンオキサイドを共重合して得られるポリエステルポリエーテルポリオールとしては、具体的には、例えばポリオキシエチレングリコール又はポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシブチレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシアルキレン共重合体グリコール、又はそのモノアルキルエーテル等のノニオン基含有化合物又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオールが挙げられる。これらを単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0018】本発明に使用するポリイソシアネートとしては、例えば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニ

ルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチレンキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられ、それぞれ単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。これらのうち、後に述べる本発明の組成物を用いて得られた印刷物の画像の耐候性の点から、脂肪族イソシアネートであることが好ましい。

【0019】活性水素化合物としては、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリブタジエン系等のポリオレフィンポリオール等が挙げられる。

【0020】ポリアルキレンオキサイドを後で添加した水性ポリウレタン樹脂は、水性ポリウレタン樹脂に後で添加したもの、または水分散時に分散助剤として添加したものである。この場合、耐水性が低下するおそれがあるので、使用量はできるだけ少ないことが好ましい。

【0021】水性ポリウレタン樹脂が、ポリアルキレンオキサイドを含有することにより、エピクロルヒドリンポリアミド樹脂 (C) との混和性に優れ、安定な組成物を得ることができる。

【0022】無機質充填剤 (B) としては、無定形合成シリカ、クレー、タルク、炭酸カルシウム等が挙げられる。これらの中でも、粒子径や細孔径の均質性、水媒体への分散が容易な点から、無定形合成シリカが好ましい。

【0023】無定形合成シリカには、粉末状のものとコロイダルシリカの如き水分散体のものがあるが、顔料タイプインクの吸収性の点から粉末状のものが好ましい。エピクロルヒドリンポリアミド樹脂 (C) は、ジエチレントリアミンの如きポリアミンとアジピン酸の如き多塩基酸を縮合させて得られたポリアミドポリアミンを、エピクロルヒドリンと反応させて得られるものであり、湿潤紙力増強剤として一般に市販されているものである。この樹脂は、その分子内に反応性のアゼチジニウム環を有しているため、印刷物に耐水性を与えることができる。

【0024】本発明では無機質充填剤として無定形合成シリカに加え、さらに三酸化アンチモン（D）を含むことができる。三酸化アンチモン（D）により、本発明の組成物を用いた印刷物の画像の発色がより鮮やかになり、また印刷物に難燃性を付与することができる。

【0025】本発明における水性ポリウレタン樹脂（A）と無機質充填剤（B）とエピクロルヒドリンポリアミド樹脂（C）との割合は、特に制限されるものではないが、固体分換算重量比で（A+C）：B=30～70：30～70であり、かつA：C=50～90：10～50であることが好ましい。（A+C）の割合が30%以下であるとBに対するバインダーラーに劣り、Bの脱落が問題となる。70%以上であると、Bが少なすぎてインクの吸収性に劣る。また、AとCにおいてCの割合が10%以下であると、染料タイプインクに対するインクセッティング性が劣り、画像の耐水性が低下する。Cが50%以上であると、本発明の組成物を用いた印刷用基材の耐水性、耐久性が低下するため好ましくない。

【0026】本発明における無機質充填剤として三酸化アンチモンを含む場合、無定形合成シリカと三酸化アンチモンとの割合は、固体分換算重量比で70～95：5～30であることが好ましい。無定形合成シリカの割合が70%以下であると、インクの吸収性が劣り、95%以上であると、本発明の組成物を用いた印刷物の画像の発色の鮮明さに欠ける。

【0027】水性ポリウレタン樹脂（A）のガラス転移温度（T_g）は50°C以下であることが好ましい。T_gが50°Cを越えると、バインダーラーに劣り、無機質充填剤の脱落が生じる。

【0028】水性ポリウレタン樹脂（A）のイソシアネート成分としては、脂肪族イソシアネートが好ましい。これを用いることにより、本発明の組成物を用いて得られた印刷物の画像の耐候性が良好となる。

【0029】さらに本発明の印刷用樹脂組成物では、フッ素系界面活性剤を含有することが好ましい。フッ素系界面活性剤を含有することにより、レベリング性、画像の発色が向上する。

【0030】本発明の組成物は、紙、繊維などの各種多孔質基材に含浸、コーティング、転写などの方法で付与することができる。得られた印刷用基材にインクジェット記録方式で印刷すると、発色、耐水性の優れたにじみのない画像を得ることができる。

【0031】また、インクジェット記録のインクには、染料インクと顔料インクがあるが、本発明の組成物を用いた印刷用基材はいずれのインクに対しても良好な画像を得ることができる。

【0032】

【実施例】本発明を実施例にて詳細に説明する。本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。また、文中「部」、「%」は、断わりのない限り重量基準である。

【0033】実施例1

ポリアルキレンオキサイドを含有する水性ポリウレタン樹脂であるハイドランHW-930【大日本インキ化学工業（株）製、A1】と無定形合成シリカであるミズカシルP-78A【水澤化学工業（株）製、B1】とエピクロルヒドリンポリアミド樹脂である紙力増強剤WS535【日本PMC（株）製、C1】とを固体分換算重量比A1/B1/C1=30/55/15、固体分25%となるよう配合して印刷用樹脂組成物（Z1）を得た。

【0034】次にZ1をポリエステルのスパンボンドにウエットピックアップ100%となるよう含浸し、140°C、1分間乾燥させて印刷用基材（P1）を得た。次に得られた印刷用基材を染料タイプインクジェットプリンター【キャノン（株）製】および顔料タイプインクジェットプリンター【グラフテック（株）製】にて印刷し、（1）画像にじみ、（2）発色、（3）耐水性、（4）画像耐候性について評価を行った。結果は下記表1に示す。

【0035】実施例2

実施例1で得られたZ1と三酸化アンチモン含有の難燃剤フレームガードVF-106【大日本インキ化学工業（株）製、D1】を固体分換算重量比Z1/D1=85/15、固体分25%となるよう配合して印刷用樹脂組成物（Z2）を得た。Z2を実施例1と同様の方法で含浸して印刷用基材（P2）を得、同様の評価を行った。結果は下記表1に示す。

【0036】実施例3

実施例1で用いたA1をハイドランHW-970【大日本インキ化学工業（株）製、A2】に、C1を紙力増強剤WS525【日本PMC（株）製、C2】に変更し、配合比を固体分換算比でA2/B1/C2=30/60/10とした以外はすべて実施例1と同様にして印刷用樹脂組成物（Z3）、印刷用基材（P3）を得、同様の評価を行った。結果は下記表1に示す。

【0037】実施例4

実施例1で得られたZ1を坪量70gのPPC用紙にワイヤーバー#20で塗布し、120°C、1分間乾燥させて印刷用基材（P4）を得、同様の評価を行った。結果は下記表1に示す。

【0038】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
印刷用基材	P 1	P 2	P 3	P 4
印刷用 樹脂組成物	Z 1	Z 2	Z 3	Z 1
画像にじみ	◎/○	◎/○	◎/○	◎/○
発色	○/○	○/○	○/○	○/○
耐水性	◎/○	◎/○	◎/○	◎/○
画像耐候性	△/○	△/○	△/○	△/○

評価の欄は左：染料タイプインクジェットプリンター、右：顔料タイプインク
ジェットプリンターにて印刷した印刷物の評価

＜評価方法および評価基準＞

(1) 画像にじみ：印刷物を目視で観察、評価する。

【0039】◎：にじみなし ○：ほとんどにじみなし

△：わずかににじみあり

×：にじみあり

(2) 発色：印刷物を目視で観察、評価する。

【0040】

◎：非常に良好 ○：良好 △：やや不良 ×：不良

(3) 耐水性：印刷物を常温で水に一昼夜浸漬後の画像
保存性、色落ちなどを観察、評価する。

【0041】

◎：非常に良好 ○：良好 △：やや不良 ×：不良

(4) 画像耐候性：印刷物をサンシャインウェザオメー
ターで200時間試験後の画像保存性、色落ち、地肌の
変色などを観察、評価する。ただし基材がPPC用紙の
場合は散水なし。

【0042】

◎：非常に良好 ○：良好 △：やや不良 ×：不良

比較例1、2

実施例1～4で用いたポリエステルのスパンボンド（P

5）および実施例5で用いたPPC用紙（P 6）を実施
例1と同様の方法で印刷し、評価を行った。結果は下記
表2に示す。

【0043】比較例3～5

実施例1において用いたA 1、B 1、C 1について、配
合比B 1/C 1=50/50となるよう配合して得られ
た組成物（Z 4）および印刷用基材（P 7）、配合比A
1/C 1=50/50となるよう配合して得られた組成
物（Z 5）および印刷用基材（P 8）、配合比A 1/B
1=50/50となるよう配合して得られた組成物（Z
6）および印刷用基材（P 9）評価を行った。結果は下
記表2に示す。

【0044】比較例6

実施例1で用いたA 1をポリアルキレンオキサイド非含
有の水性ポリウレタン樹脂ハイドランAP-10（大日
本インキ化学工業（株）製、A 3）に変更して配合した
ところ、ゲル化して組成物は得られなかった。

【0045】

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
印刷用基材	P 5	P 6	P 7	P 8	P 9
印刷用 樹脂組成物	—	—	Z 4	Z 5	Z 6
画像にじみ	×/×	×/×	○/○	×/×	△/△
発色	×/×	×/×	○/○	△/△	△/△
耐水性	×/×	×/×	×/×	△/×	×/△
画像耐候性	×/×	×/×	×/×	△/×	×/△

【0046】

【発明の効果】本発明の印刷用樹脂組成物は、紙や繊維などの多孔質基材に、含浸やコーティングなどの簡便な方法によって、染料タイプ、顔料タイプいずれのインク

においても画像鮮明性、耐水性に優れたインクジェット印刷適性を付与することができるので、看板などの業務広告用途に使用できる。